

**POLYESTER FILM AND MANUFACTURING METHOD THEREFOR****Publication number:** JP2002120268 (A)**Publication date:** 2002-04-23**Inventor(s):** KIMURA MASAHIRO; YOSHIDA MINORU; SASAMOTO FUTOSHI**Applicant(s):** TORAY INDUSTRIES**Classification:****- international:** *C08J5/18; B29C47/12; C08K5/00; C08L67/02; C08J5/18; B29C47/12; C08K5/00; C08L67/00; (IPC1-7): B29C47/12; C08J5/18; C08K5/00; C08L67/02; B29K67/00; B29L7/00***- European:****Application number:** JP20000315156 20001016**Priority number(s):** JP20000315156 20001016**Abstract of JP 2002120268 (A)**

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a polyester film being pliable, excellent in surface properties (scarcely having a diehead streak), suitable for molding and processing of a high degree, excellent also in moldability, pliability and beauty on the occasion of being laminated with a metallic or non-metallic material, and usable suitably for many materials for molding. SOLUTION: The polyester film is constituted of a polyester composition containing an ethylene glycol-series polyester A, a butanediol-series polyester B and an organic component C (except particulate matter) other than these polyesters in specified ranges, or it is a laminated film comprising a layer of that film as one layer at least.; The number of streak-like matters extending in the longitudinal direction of the film on the surface thereof, the width of the film, a surface orientation coefficient of the film and the thickness thereof are within specified ranges.

Data supplied from the **esp@cenet** database — Worldwide

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号  
特開2002-120268  
(P2002-120268A)

(43) 公開日 平成14年4月23日 (2002. 4. 23)

(51) Int.Cl. <sup>7</sup>	識別記号	F I	テーマコード <sup>*</sup> (参考)
B 2 9 C 47/12		B 2 9 C 47/12	4 F 0 7 1
C 0 8 J 5/18	C F D	C 0 8 J 5/18	C F D 4 F 2 0 7
C 0 8 K 5/00		C 0 8 K 5/00	4 J 0 0 2
C 0 8 L 67/02		C 0 8 L 67/02	
// B 2 9 K 67:00		B 2 9 K 67:00	

審査請求 未請求 請求項の数 7 O L (全 11 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号	特願2000-315156(P2000-315156)	(71) 出願人	000003159 東レ株式会社 東京都中央区日本橋室町2丁目2番1号
(22) 出願日	平成12年10月16日 (2000. 10. 16)	(72) 発明者	木村 将弘 滋賀県大津市園山1丁目1番1号 東レ株式会社滋賀事業場内
		(72) 発明者	吉田 実 滋賀県大津市園山1丁目1番1号 東レ株式会社滋賀事業場内
		(72) 発明者	笹本 太 滋賀県大津市園山1丁目1番1号 東レ株式会社滋賀事業場内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 ポリエステルフィルムおよびその製造方法

(57) 【要約】

【課題】 柔軟性を有するとともに、表面性（口金スジが少ない）に優れ、高度な成形、加工に適し、また、金属や非金属素材と積層した際の成形性、柔軟性、美麗性にも優れており、多くの成形加工用素材に好適に使用することができるポリエステルフィルムを提供する。

【解決手段】 エチレングリコール系ポリエステルA、ブタンジオール系ポリエステルB、それら以外の有機成分C（粒子状物を除く）を特定範囲で含有するポリエステル組成物からなるフィルム、又はそのフィルム層を少なくとも1層として含む積層フィルムであって、かつ、フィルム表面のフィルム長手方向に延びるスジ状物の本数、フィルムの幅、フィルムの面配向係数、フィルムの厚みが特定範囲内であるポリエステルフィルム。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 下式(1)及び(2)を満足するポリエステル組成物からなるフィルム、又は、下式(1)及び(2)を満足するポリエステル組成物からなるフィルム層を少なくとも1層として含む積層フィルムであって、かつ、下式(3)～(5)を同時に満足することを特徴とするポリエステルフィルム。

$$10 \leq XA + XB \leq 100 \quad \cdots (1)$$

$$3 \leq XB + XC \leq 100 \quad \cdots (2)$$

$$0 \leq N/W \leq 10 \quad \cdots (3)$$

$$0 \leq f_n \leq 0.05 \quad \cdots (4)$$

$$5 \leq D \leq 150 \quad \cdots (5)$$

XA：エチレングリコール系ポリエステルAの含有量(重量%)

XB：ブタンジオール系ポリエステルBの含有量(重量%)

XC：ポリエステルA、ポリエステルB以外の有機成分C(粒子状物を除く)の含有量(重量%)

N：フィルム表面の、フィルム長手方向に延びるスジ状物の本数(本)

W：フィルムの幅(m)

$f_n$ ：フィルムの面配向係数

D：フィルムの厚み( $\mu\text{m}$ )

【請求項2】 ポリエステル組成物が、エチレングリコール系ポリエステルA又はブタンジオール系ポリエステルBを主成分とし、かつ、主成分の樹脂とは異なる樹脂及び/又は有機成分Cを含有することを特徴とする請求項1に記載のポリエステルフィルム。

【請求項3】 下式(1)及び(2)を満足するポリエステル組成物からなるフィルム層と他のポリエステルフィルム層とが積層された積層フィルムであって、かつ、他のポリエステルフィルム層の厚みが0.01～30 $\mu\text{m}$ であることを特徴とする請求項1又は2に記載のポリエステルフィルム。

$$10 \leq XA + XB \leq 100 \quad \cdots (1)$$

$$3 \leq XB + XC \leq 100 \quad \cdots (2)$$

XA：エチレングリコール系ポリエステルAの含有量(重量%)

XB：ブタンジオール系ポリエステルBの含有量(重量%)

XC：ポリエステルA、ポリエステルB以外の有機成分C(粒子状物を除く)の含有量(重量%)

【請求項4】 有機成分Cとして、プロパンジオール系ポリエステルが3～90重量%含有されることを特徴とする請求項1～3のいずれかに記載のポリエステルフィルム。

【請求項5】 有機成分Cとして、分子量200～5000の可塑剤が2～50重量%含有されることを特徴とする請求項1～3のいずれかに記載のポリエステルフィルム。

【請求項6】 有機成分Cの230℃5分での加熱減量が3%以下であることを特徴とする請求項5に記載のポリエステルフィルム。

【請求項7】 ポリエステル組成物を口金から熔融吐出することにより請求項1～6のいずれかに記載のポリエステルフィルムを製造する方法において、口金が、熔融ポリエステルとの接触角が25°以上80°以下である材質から構成されることを特徴とするポリエステルフィルムの製造方法

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、ポリエステルフィルムの改良に関するものである。詳しくは、他のポリエステル成分や可塑剤の含有により、柔軟性や成形性が改良されるとともに、いわゆる口金スジが少なく、表面性、成形性及び柔軟性に優れる高品位のポリエステルフィルムに関するものである。

## 【0002】

【従来の技術】ポリ塩化ビニルは、その分子骨格のため、可塑剤を含有させることにより、流動性、粘弾性、機械特性などを大きく変更させることが可能であり、硬質から軟質材料まで多くの成形材料を製造しうるのに好適なポリマーとして使用されてきた。一方、分子骨格に塩素を含有しているため、焼却時に発生する燃焼ガス中にダイオキシンや塩素含有ガスが含まれるという問題が大きく取り上げられてきている。

【0003】ポリ塩化ビニルの代替素材としては、ポリエステル、ポリオレフィン、ナイロンなどが挙げられるが、いずれの素材もポリ塩化ビニルのような優れた加工性を発現させるには至っていない。

【0004】ポリマーの流動性を向上させる方法としては、ポリ塩化ビニルの場合のように可塑剤を添加する方法が知られており、ポリエステル用の可塑剤も提案されているが特性は十分とはいえず、また従来ポリ塩化ビニル用に用いられてきた可塑剤やそれらを部分変成させた可塑剤をポリエチレンテレフタレートやポリブチレンテレフタレートのようなポリエステルに添加しても相分離を起こし均一に含有させることはできなかった。一方、共重合による改質では、他品種への対応が困難であることや、低結晶性となるため、印刷時の溶剤によりフィルムが白化したり、溶解するという問題があった。

【0005】さらに、ポリエステルフィルムを製造する場合、キャスト方法としては、静電印可方式、タッチロールキャスト方式が一般に採用され得る。口金スジを低減するにはタッチロールキャスト方法の方が好ましいが、厚みが200 $\mu\text{m}$ 未満のフィルムでは十分なバンクを形成させることが困難なためタッチロールキャストにより口金スジを低減させることは難しいという問題があった。また、静電印可キャストでも、口金スジを低減させることは困難であった。

## 【0006】

【発明が解決しようとする課題】本発明の目的は、上記した従来技術の問題点を解消し、優れた柔軟性を有するとともに、表面性（口金スジが少ない）に優れ、高度な成形、加工に適するポリエステルフィルムを提供することにある。

## 【0007】

【課題を解決するための手段】前記した本発明の目的は、下式（１）及び（２）を満足するポリエステル組成物からなるフィルム、又は、下式（１）及び（２）を満足するポリエステル組成物からなるフィルム層を少なくとも１層として含む積層フィルムであって、かつ、下式（３）～（５）を同時に満足するポリエステルフィルムによって達成することができる。

$$10 \leq XA + XB \leq 100 \quad \cdots (1)$$

$$3 \leq XB + XC \leq 100 \quad \cdots (2)$$

$$0 \leq N/W \leq 10 \quad \cdots (3)$$

$$0 \leq f_n \leq 0.05 \quad \cdots (4)$$

$$5 \leq D \leq 150 \quad \cdots (5)$$

XA：エチレングリコール系ポリエステルAの含有量（重量％）

XB：ブタンジオール系ポリエステルBの含有量（重量％）

XC：ポリエステルA、ポリエステルB以外の有機成分C（粒子状物を除く）の含有量（重量％）

N：フィルム表面の、フィルム長手方向に延びるスジ状物の本数（本）

W：フィルムの幅（m）

$f_n$ ：フィルムの面配向係数

D：フィルムの厚み（ $\mu\text{m}$ ）

【0008】本発明は、柔軟性、成形性を向上させるためポリエステルに他の有機成分を含有させた場合、耐熱性が低下して口金スジが多い低品位なフィルムとなり易く、高度な成形には耐えられ難いという問題に対し、口金材質を工夫し、かつ耐熱性に優れる有機成分を選択することにより、柔軟性に優れるとともに、高度な成形にも耐えうるポリエステルフィルムが得られることを見出すことによりなされたものである。

## 【0009】

【発明の実施の形態】本発明で用いるポリエステルは、主鎖中の主要な結合がエステル結合である高分子の総称であって、通常ジカルボン酸成分とグリコール成分を重縮合反応させることによって得ることができる。ここでジカルボン酸成分としては、たとえばテレフタル酸、ナフタレンジカルボン酸、イソフタル酸、ジフェニルジカルボン酸、ジフェニルスルホンジカルボン酸、ジフェノキシエタンジカルボン酸、5-ナトリウムスルホンジカルボン酸、フタル酸などの芳香族ジカルボン酸、シェウ酸、コハク酸、アジピン酸、セバシン酸、ダイマー酸、マレイン酸、フマル酸などの脂肪族ジカルボン酸、

シクロヘキサンジカルボン酸などの脂環族ジカルボン酸、パラオキシ安息香酸などのオキシカルボン酸などを挙げることができる。また、グリコール成分としては、たとえばエチレングリコール、プロパンジオール、ブタンジオール、ペンタンジオール、ヘキサジオール、ネオペンチルグリコールなどの脂肪族グリコール、ジエチレングリコール、ポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコールなどのポリオキシアルキレングリコール、シクロヘキサンジメタノールなどの脂環族グリコール、ビスフェノールA、ビスフェノールSなどの芳香族グリコール、イソソルビドなどが挙げられる。

【0010】本発明のポリエステルの製造する際の触媒としては特に限定されないが、アルカリ土類金属化合物、マンガ化合物、コバルト化合物、アルミニウム化合物、アンチモン化合物、チタン化合物、チタン/シリカ複合酸化物、チタン/ジルコニア複合酸化物、ゲルマニウム化合物などが使用できる。

【0011】さらに熱安定剤としてリン化合物を添加してもよく、このリン化合物は特に限定されないが、リン酸、亜リン酸、リン酸エステルなどが好ましい。

【0012】本発明のポリエステルフィルムでは、透明性、成形性、耐熱性の点で、下式（１）を満足することが必要である。

$$10 \leq XA + XB \leq 100 \quad \cdots (1)$$

XA：エチレングリコール系ポリエステルAの含有量（重量％）

XB：ブタンジオール系ポリエステルBの含有量（重量％）

【0013】ただし、XA、XB、XCは、フィルム又はフィルム層を構成するポリエステル樹脂組成物中の樹脂及びその他の有機成分（粒子状物を除く）の合計に対する割合である。即ち、無機粒子などの粒子状物が含有される場合は、それらを除いて算出するものとする。

【0014】ここで、XA+XBの値が10重量％未満である場合、耐熱性、成形性に劣り、口金スジの抑制が困難となり、高度な成形性に適さなくなってしまう。より好ましくはXA+XBの値が15重量％以上100重量％以下、特に好ましくは20重量％以上95重量％以下である。

【0015】さらに好ましくは、ポリエステル組成物の主成分ポリマが、エチレングリコール系ポリエステルA又はブタンジオール系ポリエステルBであることが好ましい。

【0016】なお、エチレングリコール系ポリエステルAは、エチレングリコールとジカルボン酸成分とから誘導されるポリエステルであり、ポリエチンテレフタレートで代表される。また、ブタンジオール系ポリエステルBは、ブタンジオールとジカルボン酸成分とから誘導されるポリエステルであり、ポリブチンテレフタレートで代表される。

【0017】さらに本発明のポリエステルフィルムでは、成形性、柔軟性の点で、下式(2)を満足するように、主成分以外の樹脂や有機成分を添加することが必要である。ここで、XB+XCの値が3重量%未満であると、成形性、柔軟性が不十分である。好ましくは3重量%以上97重量%以下、特に好ましくは5重量%以上95重量%以下である。

$$3 \leq XB + XC \leq 100 \quad \cdots (2)$$

XC：ポリエステルA、ポリエステルB以外の有機成分C（粒子状物を除く）の含有量（重量%）

【0018】本発明において、有機成分Cは、ポリエステルA、ポリエステルBを除く有機成分であって、かつ粒子状物以外であれば、特に限定されないが、分子量5000を超える高分子量体の場合、他のポリエステル、ポリエーテルなどが好ましく使用される。特に耐熱性、成形性、80℃における柔軟性を発現させる点で、プロパンジオールとジカルボン酸成分とから誘導されるプロパンジオール系ポリエステルが好ましい。その場合、有機成分Cとして、プロパンジオール系ポリエステルを3～90重量%含有させることが好ましい。特に80℃の成形性を良好にする点では5～85重量%が好ましい。

【0019】本発明において、有機成分Cが分子量5000以下である場合、分子量200～5000の可塑性を採用することが好ましい。分子量が200未満では柔軟性は達成できるものの、口金スジ抑制が困難なばかりか、経時による白化が起こりやすくなる。耐熱性、柔軟性、スジを低減させる上で分子量としては、より好ましくは200～3000、特に好ましくは300～2000である。

【0020】可塑性の種類としては特に限定されないが、エステル系可塑性、エーテル系可塑性、フタル酸系可塑性、リン系可塑性などが好ましく、特に末端封鎖したタイプが好ましい。特に耐熱性、成形加工性の点で、分散性、相溶性に優れるエステル系可塑性、エーテル系可塑性が好ましい。具体的には、分子量3000以下のポリアルキレングリコールを安息香酸などで末端封鎖してなる可塑性などが好適に用いられる。ポリアルキレングリコールとしては、ポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコール、ポリテトラメチレングリコールなどが好適に用いられる。なお、グリシジル基などの官能基を有する可塑性も使用することができる。好ましくは分子中に官能基が平均2個以下、さらに好ましくは分子中に平均1.5個以下、特に好ましくは分子中に平均1.2個以下であることが、耐熱性を良好にする上で望ましい。

【0021】柔軟性、成形性を向上させる点で、可塑性の融点または凝固点が50℃以下であることが好ましい。柔軟性を良好にする上でさらに好ましくは30℃以下、特に好ましくは20℃以下である。

【0022】ポリエステルA中に含有される可塑性の平

均分散径（透過型電子顕微鏡の観察（倍率2万～100万倍）による）は50nm以下であることが、成形性、柔軟性の点で好ましい。さらに、30nm以下が好ましく、特に0.2～20nmが好ましい。

【0023】本発明において、有機成分Cとして、分子量200～5000の可塑性を採用する場合、100℃で乾燥後、230℃5分での加熱減量が3%以下であることが好ましい。さらには1%以下が好ましい。

【0024】本発明において、高度な成形加工を可能にする点で、下式(3)を満足することが必要である。さらにN/Wが0以上8以下であることが好ましく、特に0～5以下であることが成形性、フィルムをスリットして有効なフィルムロールを得る点で好ましい。

$$0 \leq N/W \leq 10 \quad \cdots (3)$$

N：フィルム表面の、フィルム長手方向に延びるスジ状物の本数（本）

W：フィルムの幅（m）

【0025】ここで、式(3)を満足させるための方法としては、前記したように、ポリエステルや有機成分Cの含有量や成分を特定する方法、口金材質を工夫する方法が挙げられる。

【0026】口金材質を工夫する方法としては、溶融ポリエステルの接触角が25°以上80°以下である材質によって口金を構成することが好ましい。さらに好ましくは30°以上75°以下である。接触角の測定方法としては、例えば、協和界面化学（株）自動接触角計CA-V型（H2型高温槽自動界面張力測定付き）を用い、着滴後60秒後の接触角を測定する方法が挙げられる。その材質としては、特に限定されないが、ハードクロムメッキ、マイクロクラックハードクロムメッキ、アモルファスクロムメッキ、チタン系化合物、窒化クロム、ダイヤモンドライクカーボン、立方晶窒化ホウ素、タングステンカーバイド、ステンレス、鉄、セラミックス、テフロン（登録商標）、フッ素、ニッケル合金、アルミ合金等が挙げられる。さらに、これらを複合してもよいし、複数用いてもよい。

【0027】口金の表面粗さとしては、JIS B 0601（1994）における表面粗さの最大高さが0.1～5μmであることが好ましく、さらに0.12～3μmが好ましい。ホーニング処理を施してもよい。好ましくは、アモルファスクロムメッキ、ハードクロムメッキ、タングステンカーバイドから選択された材料を、0.1S～3Sに表面仕上げされ、ホーニング処理された材質が挙げられる。ここで、ホーニング処理とは、液体ホーニング処理によって表面を梨地状に仕上げることをいう。

【0028】本発明のフィルムは、成形性を良好とする点で、下式(4)を満足することが必要である。

$$0 \leq f_n \leq 0.05 \quad \cdots (4)$$

ここで、f<sub>n</sub>はフィルムの面配向係数を意味し、フィル

ムの長手方向の屈折率を $n_1$ 、幅方向の屈折率を $n_2$ 、厚み方向の屈折率を $n_3$ とした場合、 $f_n = (n_1 + n_2) / 2 - n_3$ で表すことができる。屈折率の測定方法としては特に限定されないが例えばアッペ屈折計を用いて測定することができる。さらに好ましくは面配向係数が $0 \sim 0.03$ である。

【0029】本発明のフィルムは、柔軟性、成形性を良好とする点で、下式(5)を満足することが必要である。

$$5 \leq D \leq 150 \quad \cdots (5)$$

D：フィルムの厚み( $\mu\text{m}$ ) さらに好ましくはフィルム厚みが $5 \sim 120 \mu\text{m}$ である。

【0030】また、ポリエステルフィルムの固有粘度は $0.5 \sim 2.0$ であることが好ましく、特に耐熱性、耐経時変化性が要求される用途では固有粘度が $0.6 \sim 1.5$ であることが好ましい。なお、可塑剤を含有する場合、固有粘度は可塑剤の含有量を補正して求められる。

【0031】本発明においては、前記した式(1)及び(2)を満足するポリエステル組成物からなるフィルム層を少なくとも1層として含む積層フィルムであること、即ち、式(1)及び(2)を満足するポリエステル組成物からなるフィルム層(以下、主フィルム層という)と他のポリエステルフィルム層(以下、積層される層という)とからなる積層フィルムであることが好ましく、なかでも、主フィルム層の片側又は両側に、積層される層が配された積層フィルムであることが好ましい。

【0032】積層される層の厚みは $0.01 \sim 30 \mu\text{m}$ が好ましく、その1層以上が積層される。積層される層を構成するポリエステルは、主フィルム層を構成するポリエステル組成物と組成が異なれば特に限定されないが、融点 $100 \sim 260^\circ\text{C}$ のポリエステルが、さらには融点 $150 \sim 260^\circ\text{C}$ のポリエステルが表面スジを低減する上で好ましい。なお、主フィルム層を構成するポリエステル組成物と組成が異なれば、前記した式(1)及び(2)を満足する範囲内の物であってもよい。また、積層される層用のポリエステルを製造する際の触媒としては特に限定されないが、アルカリ土類金属化合物、マンガ化合物、コバルト化合物、アルミニウム化合物、アンチモン化合物、チタン化合物、チタン/シリカ複合酸化物、チタン/ジルコニア複合酸化物、ゲルマニウム化合物などが使用できる。さらにこのポリエステルに熱安定剤として添加されるリン化合物は特に限定されないが、リン酸、亜リン酸、リン酸エステルなどが好ましい。また、表面性を向上させる点で積層される層中の触媒金属成分の金属元素の量(ミリモル%)をM、リン化合物のリン元素の量(ミリモル%)をPとした際に、 $M/P$ が $0.5 \sim 3$ であることが好ましく、特に $0.5 \sim 2$ であることが好ましい。また、Mとして $0 \sim 30$ ミリモル%が好ましく、さらに $1 \sim 20$ ミリモル%が好まし

い。

【0033】本発明のポリエステルフィルムは、成形加工性を良好にする点で、 $20^\circ\text{C} \sim 100^\circ\text{C}$ でフィルム長手方向破断伸度、幅方向破断伸度を測定し、その和が最大となるとき値をそれぞれ $S_1$ 、 $S_2$ とした際に、下記式(6)を満足することが好ましい。さらに好ましくは $(S_1 + S_2) / 2$ が $400\%$ 以上 $3000\%$ 以下、特に好ましくは $500\%$ 以上 $2000\%$ 以下である。

$$(S_1 + S_2) / 2 \geq 300\% \quad \cdots (6)$$

【0034】本発明においては、柔軟性、成形性に加えて、ハンドリング性の点で、フィルム中に粒子を含有させることが好ましく、ポリエステル、積層される層のいずれに粒子を含有させてもよい。その場合、粒子径が $0.1 \sim 30 \mu\text{m}$ の粒子を添加することが好ましく、特に $0.1 \sim 10 \mu\text{m}$ の粒子径を有するものが好ましい。添加量としては $0.1 \sim 70$ 重量%含有させることが好ましく、 $0.1 \sim 60$ 重量%であることがさらに好ましい。

【0035】その粒子としては、具体的には、無機粒子の場合、湿式および乾式シリカ、湿式シリカ、コロイダルシリカ、ケイ酸アルミニウム、酸化チタン、炭酸カルシウム、リン酸カルシウム、硫酸バリウム、アルミナ、マイカ、カオリン、クレー等が挙げられ、表面形成性の点からケイ酸アルミニウム、コロイダルシリカ等が好ましい。

【0036】また、有機粒子の場合、様々な有機高分子粒子を用いることができるが、その種類としては、少なくとも一部がポリエステルに対し不溶の粒子であれば用いることができる。このような粒子の素材としては、ポリイミド、ポリアミドイミド、ポリメチルメタクリレート、ホルムアルデヒド樹脂、フェノール樹脂、架橋ポリスチレン、シリコーン樹脂およびこれらの混合、共重合樹脂などの種々のものを使用することができるが、耐熱性が高く、かつ粒度分布の均一な粒子が得られやすいビニル系架橋高分子粒子が特に好ましい。

【0037】美麗性を良好にする点では、熱可塑性組成物を溶融押出する際に、 $30 \mu\text{m}$ 以下の粗大粒子、異物をカットするフィルターを用いることが好ましく、特に $20 \mu\text{m}$ 以下をカットするフィルターを用いることが望ましい。

【0038】また、可塑剤の添加方法としては、重合反応前または後にバッチ式で添加する方法、ペント式押出機を用いて添加する方法、スクリュウまたは管壁から送液ポンプを用いて添加する方法などが挙げられる。好ましくは、ペント式二軸押出機を使用して添加する方法が好ましく、その際のスクリュウの実効長さ $L$ (m)と直径 $D$ (m)の比 $L/D$ が $30$ 以上 $100$ 以下であることが好ましく、さらに好ましくは $35$ 以上 $80$ 以下、特に好ましくは $40$ 以上 $75$ 以下である。

【0039】さらに、ポリエステルAの溶融混練及び押

出を安定化させる点で、熔融最大温度(℃)と熔融最低温度(℃)の差を20℃以上140℃以下とすることが好ましい。さらに好ましくは30℃以上100℃以下である。このような温度差を設ける方法としては例えば可塑剤添加前のポリエステルAの熔融温度を260℃とした場合、可塑剤添加後の温度を230℃とすることなどがあげられる。

【0040】積層構成は特に限定されないが、本発明で特定したポリマ組成を有するポリエステル層を①とし、積層ポリエステル層を②、③とした場合、①/②、①/②/①、②/①/②、②/①/③、①/②/③、③/②/①/②/③の積層構成が好ましい。ここで、②、③は積層ポリエステルが2種類ある場合を意味する。

【0041】本発明におけるフィルムの製造方法としては、特に限定されないが、例えば、ポリエステル層①と積層ポリエステル層②とからなる積層ポリエステルフィルムの場合の製造法を例示する。ポリエステルのペント式二軸押出機(ペント部3ヶ所)に供給し、真空ペント部2ヶ所を通過させて熔融させたポリエステルの、100℃に加熱した可塑剤をプランジャーポンプで計量してポリエステルに逆流しないようなスクリュセグメントで添加・混練させ、ポリエステルの熔融温度を約30℃低下させ真空ペント通過後に短管を通過させることにより層①用のポリエステル組成物を作成し、一方、層②用のポリエステルの同様に別途熔融させ、両者をピノール部に複合させ、ダイランド、ダイ下部をアモルファスクロム(表面粗さ0.2S)にホーニング処理した材料としたスリット状のダイからシート状に押し出し、静電印加方式によりキャスティングドラムに密着させ冷却固化し未延伸シートを得る。次いで、必要に応じて、該未延伸シートをフィルムの長手方向及び/または幅方向に微延伸、熱処理する。

【0042】本発明の(積層)フィルムは、このフィルム単体で、また、金属または非金属材料(紙、木、不織布、発泡素材)の層と積層して成形や加工することが好適である。その金属としてはスチール、アルミ、あるいは合金が、非金属材料としては紙、不織布、ガラス、ポリマー素材が好ましく用いられる。さらに積層構成において金属や非金属材料の層との間に接着層、印刷層などが形成されていてもよい。その成形加工方法としては、ラミネート成形加工、真空成形、圧空成形、真空圧空成形、絞り成形、折り曲げ成形などがあり、これらの成形加工を単独でまたは複数で施してもよく、成形加工方法としては特に限定されない。

【0043】本発明の(積層)フィルムを単体で使用する場合は、真空成形、圧空成形、真空圧空成形、絞り成形、折り曲げ成形、張り出し成形などの成形加工を単独でまたは複数で施せばよく、成形加工方法としては特に限定されない。

【0044】なかでも、ポリエステルフィルム、印刷

層、及び、本発明の積層フィルムを、この順で積層してなる意匠性フィルムは、上記の多くの用途で利用できる。ポリエステルフィルムは本発明のフィルムであっても良いし、他のポリエステルフィルムであっても良い。その場合、未延伸フィルムであっても延伸フィルムであっても良いが、ポリエステルを50重量%以上含有することが好ましい。ここで、印刷層とは、インキを含有する層を意味し、顔料とバインダーを含有する層を示す。例えば、グラビア印刷により印刷された顔料とバインダーを含有する層を言う。

【0045】この意匠性フィルムは、例えば、ポリエステルフィルム表面に、又は本発明の積層フィルムの表面に印刷を行うことによって、印刷層が形成されたポリエステルフィルム、又は印刷層が形成された本発明の積層フィルムを作成し、次いで、他方のフィルムを、その印刷層が中側に位置するように積層することによって製造することができる。

【0046】さらに、白色ポリエステルフィルム、印刷層、及び本発明の積層フィルムをこの順で積層する構成とする場合、又は、紙、不織布、発泡素材から任意に選択される層、印刷層、及び本発明の積層フィルムをこの順で積層する構成とする場合は、合板、壁紙等に好適に使用できる。それぞれの層、フィルムの間には別の層が介在してもよく、別の層としては、接着層、フィルム層、蒸着層などが挙げられる。

【0047】

【実施例】以下、実施例によって本発明を詳細に説明する。なお、特性は以下の方法により測定、評価した。

(1)ポリエステルの固有粘度

ポリエステルのオルソクロロフェノールに溶解し、25℃において測定した。なお、可塑剤を含有する場合には、可塑剤の添加量を変更し、検量線を作成し、可塑剤ゼロに補正して求めた。

(2)ポリエステルの融点

ポリマーを熔融後急冷し、示差走査熱量計(パーキン・エルマー社製DSC2型)により、10℃/分の昇温速度で測定し、融解ピークから融点を求めた。なお、積層フィルムの場合は、各層を削り取るなどして、分離して求めた。

【0048】(3)有機成分Cの平均分散径

積層フィルムの断面を切断し、超薄切片(0.3μm)を作成し、透過型電子顕微鏡の観察(倍率2万~100万倍)においてポリエステルA中に含有される可塑剤の分散径を求めた。必要に応じてエッチング処理、染色処理を行った。可塑剤の個数が1000~10万個観察できるように写真撮影を行い、各可塑剤の分散径を求め、平均値を求めた。

(4)N/W

フィルムロールからフィルムを巻き出し、フィルム長手方向に延びたスジ状に視認される凹凸箇所(スジ状物)

を目視により確認し、その数(N)を、フィルム横方向に沿って数えた。なお、目視では判定が困難な場合は、金属蒸着(厚み約5nm)してフィルム厚み以上の幅のスジの数を数えた。

#### (5) $f_n$

アッペ屈折計を用いて測定した。 $f_n$ は面配向係数を意味し、フィルムの長手方向屈折率を $n_1$ 、幅方向屈折率を $n_2$ 、厚み方向屈折率を $n_3$ とした場合、 $f_n = (n_1 + n_2) / 2 - n_3$ で求めた。

#### 【0049】(6) 有機成分Cの加熱減量

TG-DTAにより230℃5分保持後の減量割合(%)を求めた。

#### (7) 接触角

協和界面化学(株)自動接触角計CA-V型(H2型高温槽自動界面張力測定付き)を用い、着滴後60秒後の接触角を測定した。方法としては、プレートヒーターにテストピース(50mm×25mm×厚さ1mm)を挿入し、テストピースの表面温度が融点+20℃になったことを確認して5分待機し、ポリエステルを乾燥(150℃5時間)後にディスペンサーに挿入し加熱後10分して着滴後60秒後に接触角の測定(ペンダントドロップ法)を行う。ここで、滴下量は0.003±0.001mlとした。

#### (8) フィルムの破断伸度(%)

“テンシロン”(引っ張り試験機)を用いて、20℃～[融点-60℃]において、10℃刻みで測定した。測定は、フィルムを3分間測定温度で保温し、引っ張り速度300mm/min、幅10mm、試料長50mmとして、フィルム長手方向、幅方向の破断伸度(%)をそれぞれ10点測定し平均値を求めた。各温度の値から、長手方向、幅方向破断伸度の和が最大値を取るときの破断伸度の値をそれぞれS1、S2とした。

#### 【0050】(9) 触媒金属元素量、リン元素量、M/P

フィルムを融点+20℃に加熱して溶融させ、円形ディスクを作成し、蛍光X線分析により、触媒金属元素量(M)、リン元素量(P)を求めた。なお、量の決定の際にはあらかじめ各金属元素の添加量を変更したサンプルから求めた蛍光X線での検量線を使用した。フィルム中の粒子による金属成分は、該成分を除去して求めた。なお、粒子を除去する方法としては、例えばフィルムを80～100℃に熱した良溶媒に溶解させ、遠心分離操作を行い、粒子を取り除き、溶液中のポリマーを析出した後に上記の蛍光X線分析を行う方法がある。なお、積層フィルムの場合は、各層を削り取るなどして、分離して求めた。M/Pは、Mを触媒金属元素の量(ミリモル%)、Pをリン元素量の量(ミリモル%)として求めた。

#### (10) 粒子の平均粒子径

フィルムから樹脂をプラズマ低温灰化処理法で除去し粒

子を露出させる。処理条件は樹脂は灰化するが粒子はダメージを受けない条件を選択する。これを走査型電子顕微鏡で粒子数5000～10000個を観察し、粒子画像を画像処理装置により円相当径から求めた。粒子が内部粒子の場合、ポリマー断面を切断し厚さ0.1～1μm程度の超薄切片を作成し、透過型電子顕微鏡を用いて倍率5000～20000程度で写真(10枚:25cm×25cm)撮影し、内部粒子の平均分散径を円相当径より計算した。

#### 【0051】(11) 転写インモールド成形性

テストフィルムと、シリコンコート二軸延伸ポリエステルフィルム(離型フィルム)とをシリコンコートが内面となるように積層し、テストフィルム面にグラビアロールを使用して8色のグラビア印刷(ポリウレタン系インキ)を施し、100℃で15秒間の乾燥を2回繰り返して、印刷フィルムを得た。その後、離型フィルムをテストフィルムから剥がし、残りのフィルムを転写インモールド成形用フィルムとした。得られた転写インモールド用フィルムを金型にセットし、ポリプロピレンの射出成形を行い、転写性を下記の通り判定した。

◎:印刷の転写が特に良好に行われて、美観性も特に良好である。

○:印刷の転写性、美観性ともに良好。

△:印刷の転写に欠点やや認められ、美観性がやや劣る。

×:印刷の転写に欠点が認められ、美観性が劣る。

#### 【0052】実施例1

固有粘度1.2のポリエチレンテレフタレートと固有粘度1.1のポリプロピレンテレフタレートを重量比8:2でチップブレンドして得られたポリエステル①を、ベント式二軸押出機(ベント部2ヶ所)に供給し、真空ベント部2ヶ所を通過させて270℃で溶融させた。さらに積層するポリエステル層として、固有粘度1.2のポリエチレンテレフタレートと固有粘度1.3のポリブチレンテレフタレートを重量比8:2でチップブレンドし架橋ポリスチレン粒子を添加して得られたポリエステル②を、ベント式二軸押出機(ベント部2ヶ所)に供給し、真空ベント部2ヶ所を通過させて270℃で溶融させた。両溶融ポリエステル①、②をビノールを通じて複合し、スリット状の1300mm幅のダイ(ハードクロムメッキ、ホーニング加工、表面粗さの最大高さ1.1μm)からシート状に押出し、静電印加方式によりキャスティングドラムに密着させ冷却固化し、エッジ部をスリットで除去し、巻き取り工程でフィルムをロール状に巻き上げた。なお、フィルムの積層構成は②/①/②で積層比は1:10:1であり、フィルムの総厚みは60μm、フィルム幅は1000mm、 $f_n=0$ 、 $N/W$ は2であった。得られたフィルム物性は表1に示すとおりであり、特に良好な特性を有していた。

#### 【0053】実施例2～6



表1、表2に示すようにポリエステル、可塑剤、積層構成等を変更してフィルムを製膜し評価した。実施例2ではダイの材質を変更したため、やや特性が低下した。実施例3ではM/Pを変更したため、特性がやや低下した。実施例4では、加熱減量が多い可塑剤を採用したため特性が低下した。実施例5では、加熱減量の少ない可塑剤を採用したところ、特性が良好であった。実施例6では、単層フィルムでダイの材質を変更したが、フィルムは良好な特性を有していた。

【0054】比較例1～3

表3に示すポリエステルを用いてフィルムを製膜し評価

した。比較例1～3ではダイの材質が不適切であったため、特性が大きく低下した。さらに、比較例2ではポリエチレンテレフタレート単層フィルムを製膜したので、成形特性が劣っていた。比較例3では可塑剤が好ましくなかったため、特性が悪化した。

【0055】本発明のポリエステルフィルムを用いたものは、柔軟性、成形加工性、美麗性に優れる結果となった。

【0056】

【表1】

		実施例 1	実施例 2	実施例 3
① 層	ポリエステルA (重量%) ポリエステルB (重量%)	PET (80)	PET (80)	PET (80)
	ポリエステルの固有粘度	1.2	1.2	0.8
	ポリエステルの融点 (°C)	254	254	254
	触媒金属元素量 M (ppm)	Ge (8) Ti (3)	Ge (8) Ti (3)	Ge (8) Ti (3)
	M/P (-)	1	1	4
	有機成分C (重量%) 分子重又は【固有粘度】 平均分散径 (nm) 加熱減量 (%)	PPT (20) [1.1] <2 <1	PPT (20) [1.1] <2 <1	PPT (20) [0.8] <2 <1
	粒子	なし	なし	なし
② 層	ポリエステルA (重量%) ポリエステルB (重量%)	PET (80) PBT (20)	PET (80) PBT (20)	PET (80) PBT (20)
	固有粘度 ポリエステルA ポリエステルB	1.2 1.3	1.2 1.3	0.8 1.1
	融点 (°C) ポリエステルA ポリエステルB	254 222	254 222	254 222
	触媒金属元素量 M (ppm)	Ge (8) Ti (10)	Ge (8) Ti (10)	Ge (8) Ti (10)
	M/P (-)	0.8	0.8	3
	有機成分C (重量%)	なし	なし	なし
	粒子 平均粒子径 (μm) 粒子添加量 (%)	架橋* リスレン 6 0.3	架橋* リスレン 6 0.3	シリコーン 3 0.3
積層構成 (厚み比)		②/①/② (1:10:1)	②/①/② (1:10:1)	②/①/② (1:8:1)
フィルム厚みD (μm)		60	60	50
ダイの材質 表面粗さ最大高さ (μm) 接触角 (°)		HCrニング 1.1 48	HCrニング 1.1 28	HCrニング 1.1 48
フ ィ ル ム 物 性	fn (-)	0	0	0
	N/W (個/m)	2	8	6
	(S1+S2)/2 (%)	420	410	350
	成形加工性	◎	○	○

【0057】

【表2】

表 2

		実施例 4	実施例 5	実施例 6
① 層	ポリエステル A (重量%) ポリエステル B (重量%)	PET (90)	PET (90)	PBT (88)
	ポリエステルの固有粘度	1.2	1.2	0.8
	ポリエステルの融点 (°C)	254	254	254
	触媒金属元素量 M (ppm)	Ge (8) Ti (3)	Ge (8) Ti (3)	Ge (8) Ti (3)
	M/P (—)	1	1	4
	有機成分 C (重量%) 分子量又は [固有粘度] 平均粒径 (nm) 加熱減量 (%)	AA可塑剤 (10) 1000 45 4	PEG可塑剤 (10) 600 <2 <1	PTMG可塑剤 (12) 874 <2 <1
	粒子 平均粒径 (μm) 粒子添加量 (%)	なし	なし	シリコーン 3 0.1
② 層	ポリエステル A (重量%) ポリエステル B (重量%)	PET (80) PBT (20)	PET (80) PBT (20)	—
	固有粘度	ポリエステル A 1.2 ポリエステル B 1.3	1.2 1.3	—
	融点 (°C)	ポリエステル A 254 ポリエステル B 222	254 222	—
	触媒金属元素量 M (ppm)	Ge (8) Ti (10)	Ge (8) Ti (10)	—
	M/P (—)	0.8	0.8	—
	有機成分 C (重量%)	なし	なし	—
	粒子 平均粒径 (μm) 粒子添加量 (%)	架橋* リスレン 6 0.3	架橋* リスレン 6 0.3	—
積層構成 (厚み比)		②/①/② (1:10:1)	②/①/② (1:10:1)	①
フィルム厚み D (μm)		80	60	40
ダイの材質 表面粗さ最大高さ (μm) 接触角 (°)		HCrネーテグ 1.1 48	HCrネーテグ 1.2 60	HCrネーテグ 1.1 58
フィルム 物性	f n (—)	0	0	0
	N/W (個/m)	6	1	4
	(S1+S2)/2 (%)	520	610	580
	成形加工性	○	◎	◎

【0058】

【表3】

表 3

		比較例 1	比較例 2	比較例 3
① 層	ポリエステルA (重量%) ポリエステルB (重量%)	PET (80)	PET (100)	PET (90)
	ポリエステルの固有粘度	0.8	1.0	1.2
	ポリエステルの融点 (°C)	254	254	254
	触媒金属元素量 M (ミレモ%)	Ge (8) Ti (3)	Ge (8) Ti (3)	Ge (8) Ti (3)
	M/P (-)	4	2	1
	有機成分C (重量%) 分子重又は [固有粘度] 平均分散径 (nm) 加熱減量 (%)	PPT (20) [0.8] <2 <1	なし	AA可塑剤 (10) 1000 45 4
	粒子 平均粒子径 (μm) 粒子添加量 (%)	なし	シリコン 3 0.2	シリコン 3 0.2
② 層	ポリエステルA (重量%) ポリエステルB (重量%)	PET (80) PPT (20)	—	—
	固有粘度 ポリエステルA ポリエステルB	0.8 1.1	—	—
	融点 (°C) ポリエステルA ポリエステルB	254 222	—	—
	触媒金属元素量 M (ミレモ%)	Ge (8) Ti (10)	—	—
	M/P (-)	3	—	—
	有機成分C (重量%)	なし	—	—
	粒子 平均粒子径 (μm) 粒子添加量 (%)	シリコン 3 0.3	—	—
積層構成 (厚み比)		②/①/② (1:6:1)	①	①
フィルム厚みD (μm)		50	60	80
ダイの材質 表面粗さ最大高さ (μm) 接触角 (°)		HCr 1.1 23	HCr+ニッケル 0.8 23	HCr 0.6 22
フ ィ ル ム 物 性	fn (-)	0	0	0
	N/W (個/m)	12	17	38
	(S1+S2)/2 (%)	390	270	480
	成形加工性	Δ	×	×

【0059】なお、表中の記号は次の通りである。

M：フィルム中に残存する触媒金属元素の濃度（ミリモル%）

P：フィルム中に残存するリン元素の濃度（ミリモル%）

Ge：ゲルマニウム化合物

Ti：チタン化合物

PEG可塑剤：ポリエチレングリコールの両末端を安息香酸で封鎖

PTMG可塑剤：ポリトリメチレングリコールの両末端を安息香酸で封鎖

AA可塑剤：アジピン酸共重合ポリエステル系可塑剤

PET：ポリエチレンテレフタレート

PPT：ポリプロピレンテレフタレート

PBT：ポリブチレンテレフタレート

HCr：ハードクロム

【0060】

【発明の効果】本発明のポリエステルフィルムは、優れた柔軟性を有するとともに、表面性（口金スジが少ない）に優れ、高度な成形、加工に適し、また、金属や非金属材料と積層した際の成形性、柔軟性、美麗性にも優れており、多くの成形加工用素材に好適に使用することができ、特に高度な品質を要求される用途、例えば転写インモールド成形に好適に使用できる。

フロントページの続き

(51) Int. Cl.<sup>7</sup>

識別記号

F I

(参考)

B 2 9 L 7:00

B 2 9 L 7:00

Fターム(参考) 4F071 AA44 AA84 AA88 AE04 AF06  
AF21 AF45 BB06 BC01 BC12  
4F207 AA24 AB07 AG01 AJ02 AM36  
KA01 KF01 KL52 KL63 KL84  
4J002 CF00Y CF03W CF03X CF04W  
CF04X CF05Y CF06W CF07X  
CF08W CF08X CF08Y CF14W  
CF14X CF22W CF22X CH00Y  
CH054 EH156 FD024 FD026